



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationale Klassifikation: C 08 f 1/66  
B 01 j 11/18

Gesuchsnummer: 8482/66  
Anmeldungsdatum: 13. Juni 1966, 18 Uhr  
Prioritäten: Deutschland, 9. Juli 1965 und  
29. Januar 1966  
(K 56575 IV a/12 g,  
K 58280 IV a/12 g)

Patent erteilt: 28. Februar 1970  
Patentschrift veröffentlicht: 15. April 1970

N

## HAUPTPATENT

Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack bei Köln (Deutschland)

## Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators für die Herstellung von Vinylacetat

Dr. Kurt Sennewald, Dr. Wilhelm Vogt und Hermann Glaser, Knapsack bei Köln (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators für die Herstellung von Vinylacetat, welcher metallisches Palladium auf Kieselsäure als Träger enthält. Ausser metallischem Palladium kann der Katalysator eines oder mehrere der Metalle Kupfer, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium oder Platin auf Kieselsäure als Träger enthalten. Es ist bekannt, Vinylacetat aus Äthylen, Essigsäure, Sauerstoff bzw. Luft in der Gasphase an Katalysatoren herzustellen, die aus Trägern wie Kieselgel, Aluminiumoxyd, Bimsstein, Asbest oder Aktivkohle bestehen und als aktiven Bestandteil metallisches Palladium, gegebenenfalls in Mischung mit aktivierenden Elementen, enthalten. Mit Rücksicht auf den hohen Preis der Katalysatoren ist es von grosser wirtschaftlicher Bedeutung, dass ihre Raum-Zeit-Ausbeute hoch liegt und möglichst langsam abklingt. Trotzdem ist es erforderlich, auch solche Kontakte von Zeit zu Zeit einer Regenerationsmassnahme zu unterziehen, nach der die anfänglichen hohen Raum-Zeit-Ausbeuten wiederkehren.

Es wurde nun ein Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators für die Herstellung von Vinylacetat, welcher metallisches Palladium auf Kieselsäure als Träger enthält, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den zu regenerierenden Katalysator entweder mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel umsetzt, oder einem feuchten Chlorgasstrom aussetzt; dann die Katalysatormasse mit Hydrazin reduziert, mit Wasser wäscht, dann mit 1-30 %iger wässriger Alkaliformiat- oder Alkaliacetatlösung tränkt, abdekantiert und trocknet. Hierbei kann man zur reduzierenden Behandlung mit Hydrazin die Katalysatormasse in eine 35° bis 50° C warme wässrige Lösung von Hydrazinhydrat eintragen und dann abdekantieren. Die Tränkung mit Alkaliformiat- oder Alkaliacetatlösung kann beispielsweise 1 Stunde dauern und die abschliessende Trocknung wird vorzugsweise bei 50° bis 70° C und bei vermindertem Druck durchgeführt.

2

Die Erfindung besteht insbesondere auch darin, dass man den zu regenerierenden Katalysator beispielsweise mit 1 bis 30 %iger wässriger Salzsäure überschlachtet, unter Rühren Wasserstoffperoxyd zugibt, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators nach gelbbraun umgeschlagen ist, dann zur Trockene eindampft und in die Hydrazinhydratlösung einträgt. Ebenso kann man den zu regenerierenden Katalysator erfindungsgemäss auch einem mit Wasserdampf gesättigten Chlorgasstrom aussetzen, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators in gelbbraun umgeschlagen ist, dann die Masse durch Überleiten von Luft vom überschüssigen Chlor befreien und in die Hydrazinhydratlösung eintragen.

Es ist einleuchtend, dass das hier beschriebene Verfahren nur an solchen Katalysatoren ausgeübt werden kann, deren Träger in hohem Masse oder völlig resistent gegen Säuren oder Chlorgas sind, wie Kieselsäure. Andernfalls kann nicht der Kontakt als solcher regeneriert sondern allein das teure Palladium wiedergewonnen werden.

Die, wie oben beschrieben, regenerierten Katalysatoren waren in Leistung und Haltbarkeit von Frischkontakten nicht zu unterscheiden. Jedoch stellte sich heraus, dass nach wiederholten Regenerationen die ursprünglichen Raum-Zeit-Ausbeuten immer weniger erreicht wurden, besonders wenn man die Katalysatoren infolge zu langer Betriebszeit inaktiv werden liess. Die Katalysatoren enthielten dann erhöhte Anteile von kohlenstoffhaltigen Produkten. Diese den Katalysator vergiftenden organischen Verbindungen sind in den meisten Lösungsmitteln, z. B. verdünnter Essigsäure oder Aceton, unlöslich. Durch die beschriebene Chlorierung konnten bei Zimmertemperatur von etwa 15° bis 30° C die störenden Verbindungen nicht mehr vollständig entfernt werden, wenngleich nach einer Chlorierung inaktiver Katalysatoren und anschliessender Reduktion mit Hydrazin bei der folgenden Wasserwäsche chlorierte organische Verbindungen im Waschwasser nachgewiesen wurden.

Es wurde nun eine besonders wirksame Ausführungsweise des erfindungsgemässen Verfahrens zur Regenerierung des Katalysators für die Herstellung von Vinylacetat gefunden, indem man den zu regenerierenden Katalysator mit Wasser auswäscht, anschliessend einem wasserdampfhaltigen Chlorgasstrom bei erhöhten Temperaturen bis 500° C, vorzugsweise 100° bis 200° C aussetzt, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators in gelb-braun umgeschlagen ist, dann die Masse durch Überleiten von Luft vom überschüssigen Chlor befreit und wie zuvor beschrieben in eine 35° bis 50° C warme, wässrige Lösung von Hydrazinhydrat einträgt, abdekantiert, mit Wasser wäscht, anschliessend mit 1–30 %iger wässriger Alkaliacetatlösung trinkt, abdekantiert und bei 50° bis 70° C und vermindertem Druck trocknet. Die Chlorierung bei «erhöhten Temperaturen» findet oberhalb der zwischen 15° und 30° C angesetzten Zimmertemperatur statt, beispielsweise also ab 31° C. Andererseits kann man auch die gelb-braune, chlorierte und von überschüssigem Chlor befreite Katalysatormasse bei etwa 100° bis 200° C mit einem Hydrazin-Wasserdampf-Gemisch begasen, mit heissem Wasser waschen und wie oben beschrieben mit Alkaliacetatlösung behandeln und trocknen. Dem Hydrazin-Wasserdampf-Gemisch kann dabei ein inertes Trägergas, vorzugsweise Stickstoff, beige-mischt sein. Diese Begasung mit Hydrazin-Wasserdampf anstelle der Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat ist jedoch auch sinnvoll im Anschluss an die oben zunächst beschriebene Behandlung des zu regenerierenden Katalysators mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel, zum Beispiel mit wässriger Salzsäure oder Essigsäure und Wasserstoffperoxyd.

Nach einem weiteren Gedanken der Erfindung kann man den zu regenerierenden Katalysator nach dem Auswaschen mit Wasser, jedoch noch vor der Begasung mit feuchtem Chlorgas bzw. vor der Behandlung mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel, in einem sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 150° bis 500° C, abbrennen.

Ebenso kann man den zu regenerierenden Katalysator nach dem Auswaschen mit Wasser, jedoch noch bevor man ihn dem feuchten Chlorgas bzw. -Strom aussetzt vor der Behandlung mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel, in einem sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 500° bis 800° C abbrennen und das entstandene Palladiumoxyd mit wässriger Hydrazinlösung zu metallischem Palladium reduzieren. Vorzugsweise sollte der Stickstoffstrom anfangs nur wenig Sauerstoff enthalten und erst allmählich durch Luft ersetzt werden. Diese letztgenannte Behandlung mit Hydrazin sollte jedoch nicht verwechselt werden mit der weiteren reduzierenden Behandlung mit Hydrazin, die gemäss obigen Ausführungen erst nach der Behandlung mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel bzw. mit einem feuchten Chlorgasstrom einsetzt.

Eine Regenerierung, die in allen Fällen zur ursprünglichen Leistung von Frischkontakten führt, lässt sich durch die erwähnte Behandlung des durch eine Wasserwäsche von Alkaliacetat befreiten Katalysators bei erhöhter Temperatur mit Luft erzielen, wobei die kohlenstoffhaltigen Verbindungen chloriert ( $\text{PdCl}_2$ ), mit Hydrazin reduziert ( $\text{Pd}^0$ ), gewaschen, mit Alkaliacetatlösung getränkt und getrocknet. Brennt man bei Temperaturen oberhalb 500° C ab, so bildet sich aus

dem metallischen Palladium ( $\text{Pd}^0$ ) Palladiumoxyd ( $\text{PDO}$ ), welches sich nicht chlorieren lässt, sondern zuvor mit wässriger Hydrazinlösung erst wieder zu  $\text{Pd}^0$  reduziert werden muss. Würde man den Katalysator in diesem Stadium mit Alkaliacetatlösung tränken und einsetzen, so würde man nur etwa 70 % der ursprünglichen Raum-Zeit-Ausbeute erzielen. Es ist daher nötig, den erst teilweise regenerierten Kontakt zu chlorieren ( $\text{PdCl}_2$ ) und erneut mit Hydrazin zu  $\text{Pd}^0$  zu reduzieren.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

400 ccm eines Katalysators, der durch Reduktion von auf Kieselsäuresträngen (3 mm Durchmesser, 180 m<sup>2</sup> Oberfläche nach BET) aufgetragenem Palladiumchlorid mit Natriumformiat/Ameisensäure bei 60° C hergestellt worden war und etwa 6,5 Gew.-% metallisches Palladium enthielt, wurde in ein Rohr aus 18/8 Chromnickelstahl von 25 mm Innendurchmesser, in dem sich ein Kernrohr aus dem gleichen Material von 14 mm Aussendurchmesser zur Aufnahme von Thermowiderständen für die Temperaturmessung befand, eingefüllt. Durch das senkrecht stehende Rohr, das in einem Flüssigkeitsbad auf 180° C gehalten wurde, leitete man einem Druck von 6 ata ein Gasgemisch, das aus 90 NI Äthylen, 50 NI Luft und 100 g Essigsäure bestand, stündlich ein. Das aus dem Reaktionsrohr austretende Gasgemisch wurde auf 70° C abgekühlt und das Kondensat durch Destillation analysiert. Der Katalysator ermöglichte in den ersten 10 Tagen eine Raum-Zeit-Ausbeute von 20 bis 30 g Vinylacetat/1 Katalysator-h. Nach Behandlung mit Luft und Stickstoff stieg die Raum-Zeit-Ausbeute auf durchschnittlich 50 g Vinylacetat/1 Katalysator-h an. Diese Raum-Zeit-Ausbeute wurde vom 10. bis zum 40. Tage erhalten. Bis zum 57. Tage seines Betriebes fiel die Katalysatorleistung auf 20 g/l · h ab und erreichte bis zum 63. Tage einen Leistungsabfall bis auf 6 g/l · h. In diesem für eine technische Anwendung unbrauchbaren Zustand wurde der Katalysator dem Reaktionsrohr entnommen und wie folgt erfindungsgemäss regeneriert:

Die Kontaktmasse wurde bei Zimmertemperatur (15° bis 30° C) in einem Porzellengefäss mit 10 %iger Salzsäure überschichtet. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd (3 bis 30 %) bei Zimmertemperatur (15° bis 30° C) wurde unter Rühren das grauschwarze, metallische Palladium/ $\text{SiO}_2$  in gelb-braunes Palladiumchlorid/ $\text{SiO}_2$  umgewandelt. Die erforderliche Menge Wasserstoffperoxyd war an der Aufhellung der Kontaktträgermasse zu erkennen.

Anschliessend wurde die gesamte Masse unter Rühren zur Trockene eingedampft. Durch Eintragen der so erhaltenen Masse in eine 40° C warme, 3 %ige wässrige Lösung von Hydrazinhydrat wurde das auf den Körnern adsorbierte  $\text{PdCl}_2$  zum metallischen Pd reduziert. Nach dem Abdekantieren der Reduktionslösung und Waschen mit Wasser wurden die Kontaktkörner in eine 10 %ige wässrige Natriumacetatlösung eingetragen und eine Stunde bei Zimmertemperatur (15° bis 30° C) darin belassen. Nach dem Abgiessen der Natriumacetatlösung wurde die Kontaktmasse bei 60° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der auf diese Weise hergestellte regenerierte Katalysator ist

einsatzfähig. Seine Leistung beträgt eben sowie der Ursprungskontakt 45 g bis 50 g Vinylacetat/1 · h.

### Beispiel 2

Ein nach längerer Benutzung inaktiv gewordener Katalysator liess sich wie folgt zur ursprünglichen Leistung regenerieren: Der inaktive Katalysator aus Beispiel 1 wurde in ein Glasrohr gefüllt, durch das man bei Zimmertemperatur (15° bis 30° C) angefeuchtetes gasförmiges Chlor leitete. Ein geringer Wassergehalt im Kontakt oder im Chlorstrom war erforderlich, weil Palladiummetall mit Chlor im trockenen Zustand nicht reagiert. Bei Anwendung von mit Wasserdampf bei Raumtemperatur gesättigtem Chlor war die Umwandlung des Pd zu PdCl<sub>2</sub> nach etwa 1 Stunde beendet. Die Farbe des Katalysators schlug dabei von grau-schwarz nach braun-gelb um. Nach beendeter Chlorierung befreite man zweckmässig die Katalysatormasse von restlichem Chlor durch Überleiten von Luft und trug sie – wie in Beispiel 1 beschrieben – in Hydrazinlösung und Natriumacetatlösung ein. Der so regenerierte Katalysator ist nach dem Trocknen einsatzfähig. Die erzielten Raum-Zeit-Ausbeuten liegen bei 50 bis 60 g Vinylacetat/1 · h. In Leistung und Haltbarkeit lassen sich die regenerierten Kontakte von Frischkontakten nicht unterscheiden.

### Beispiel 3

Ein Katalysator, der durch Reduktion von auf Kieselsäuresträngen (3 mm Durchmesser, 180 m<sup>2</sup> Oberfläche nach BET) aufgetragenem Palladiumchlorid und Goldchlorwasserstoffsäure mit 3 %iger Hydrazinhydratlösung bei 40° C hergestellt worden war und ca. 1 Gew.-% Palladium neben 0,04 Gew.-% Gold enthielt, hatte nach dem Tränken mit 10 %iger Natriumacetatlösung eine Leistung von 50 g Vinylacetat/1 Kontakt · h. Nachdem der Kontakt durch mehrwöchigen Betrieb inaktiv geworden war, wurde wie in Beispiel 2 beschrieben, eine Kontaktregenerierung durchgeführt. Nach dem Wiedereinsatz erzielte der regenerierte Katalysator am 1. bis 6. Tag folgende Leistungen:

1. Tag	53 g
2. Tag	59 g
3. Tag	65,3 g
4. Tag	76 g
5. Tag	78,5 g
6. Tag	82 g

### Beispiel 4

1 kg Kieselsäurestränge von 3 mm Durchmesser wurden mit einer wässrigen Lösung, die 10,7 g Palladium als PdCl<sub>2</sub> und 9 g Gold als H[AuCl<sub>4</sub>] enthielt, vermischt und gründlich durchtränkt. Anschliessend wurde unter Rühren getrocknet, um eine gleichmässige Verteilung der Edelmetallsalze auf dem Träger zu erzielen. Die trockene Masse wurde in eine 3 %ige Hydrazinhydratlösung bei 40° C langsam eingetragen. Es trat sofortige Reduktion des Palladiumchlorids und der Goldchlorwasserstoffsäure ein bei gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff. Nach beendeter Reduktion goss man das überstehende Wasser ab, wusch mit destilliertem Wasser nach und trug den noch feuchten

Kontakt in eine etwa 10 %ige Natriumacetatlösung ein. Nach dem Abdekantieren von überschüssiger Natriumacetatlösung trocknete man den Kontakt im Vakuum bei etwa 60° C. Dieser so hergestellte Katalysator enthielt 1,03 Gewichts% Pd neben 0,86 Gewichts% Au und 0,86 Gewichts% Au und 1,8 Gewichts% Na in Form von CH<sub>3</sub>COONa. Der Goldgehalt des Katalysators betrug, berechnet auf die Grammatome Palladium plus Gold, 30 Atom%. Dieser Katalysator war ohne jede weitere Behandlung einsatzfähig. 350 cm<sup>3</sup> der so hergestellten Kontaktmasse wurden in ein Rohr aus 18/8 Chromnickelstahl von 25 mm Innendurchmesser, in dem sich ein Kernrohr aus dem gleichen Material von 14 mm Aussendurchmesser zur Aufnahme von Thermowiderständen für die Temperaturmessung befand, eingefüllt und durch Temperaturmessung des Rohres auf 170° C gehalten. Durch das senkrecht stehende Rohr leitete man bei einem Druck von 6 ata ein Gasgemisch, bestehend aus 120 g Essigsäure, 90 Nl Äthylen und 65 Nl Luft. Aus dem aus dem Reaktionsrohr austretenden Gasgemisch wurden durch Kühlung bis auf =70° C die kondensierbaren Anteile herauskondensiert und durch Destillation analysiert. Die Raum-Zeit-Ausbeuten an diesem Kontakt betrugen anfänglich 110 bis 120 g Vinylacetat/1 Kontakt · h.

### Beispiel 5

Der Katalysator aus Beispiel 4 war nach 3 und nach 6 Wochen Betriebszeit je einmal durch Chlorierung bei Zimmertemperatur regeneriert worden. Nach einem Abfall der Kontaktleistung auf etwa 70 g Vinylacetat/1 Kontakt · h wurde der Katalysator durch eine Wasserwäsche von Alkaliacetat befreit und anschliessend einer Chlorierung mit wasserdampfhaltigem Chlor bei einer Temperatur zwischen 150° und 180° C unterzogen. Die Umwandlung von Pd<sup>0</sup> und Au<sup>0</sup> zu PdCl<sub>2</sub> und AuCl<sub>3</sub> war nach etwa 1 Stunde beendet. Die Farbe des Katalysators schlug dabei von grau-schwarz nach braun-gelb um. Nach dem Ausblasen von überschüssigem Chlor mit Luft wurde bei ebenfalls 150° C bis 180° C ein Hydrazin-Wasserdampf-Gemisch mit Stickstoff als Trägergas zwecks Reduktion der Edelmetallchloride zum metallischen Zustand über die Kontaktmasse geleitet. Nach wenigen Minuten war die Reduktion beendet, die Kontaktmasse wurde mit heissem Wasser gewaschen, mit 10 %iger Alkaliacetatlösung etwa 1 Stunde nachgetränkt, bis 60° C im Vakuum getrocknet und wieder als Katalysator eingesetzt. Die Katalysatorleistung stieg auf 104 g Vinylacetat/1 Kontakt · h. Die Regenerationsmethode ist besonders vorteilhaft, wenn man die inaktiven Kontakte in entsprechend gebauten Vinylacetatöfen nicht abbauen möchte.

### Beispiel 6

Nach einer Leistungsminderung des in Beispiel 5 regenerierten Kontaktes auf 25 g Vinylacetat/1 Kontakt · h wurde der Katalysator zur Entfernung von Alkalisalzen mit Wasser gewaschen und anschliessend bei 100° C chloriert. Nach der Chlorierung wurde überschüssiges Chlor mit Luft ausgeblasen und der Katalysator zwecks Reduktion der gebildeten Edelmetallchloride in eine 3–4 %ige wässrige Hydrazinhydratlösung von 40° C eingetragen. Die Reduktionslösung wurde nach einiger Zeit abdekantiert, der Katalysator mit Wasser gewaschen und mit einer 10 %igen wässrigen Natriumacetatlösung nachgetränkt. Nach 1 Stunde wurde abdekantiert und der Kontakt bei 60° C

im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Seine Leistung war durch diese Behandlung auf 70 g Vinylacetat/l Kontakt · h gestiegen.

### Beispiel 7

Nach einer weiteren Betriebszeit von 12 Tagen war die Leistung des Katalysators aus Beispiel 6 von 70 g auf 40 g Vinylacetat/l Kontakt · h abgefallen. Zur Entfernung aller kohlenstoffhaltigen Verbindungen wurde der Katalysator nach einer Wasserwäsche zur Entfernung des Alkaliacetats durch Erhitzen im Luftstrom auf 400° bis 500° C abgebrannt. Zu Beginn der Oxydation der kohlenstoffhaltigen Verbindungen verwendete man zweckmässig Stickstoff mit einem Sauerstoffgehalt von 5 Vol%, um zu hohe Verbrennungstemperaturen zu vermeiden; allmählich wurde der sauerstoffarme Stickstoff bei zunehmendem Sauerstoffgehalt durch Luft ersetzt.

Es ist auch möglich, die organischen Verunreinigungen bei höheren Temperaturen, z. B. bis zu 800° C, abzubrennen. Da sich jedoch bei Temperaturen oberhalb 500° C PdO bildet, welches nicht direkt mit Chlor oder Salzsäure in PdCl<sub>2</sub> überführt werden kann, ist es notwendig, dieses PdO mit wässriger Hydrazinhydratlösung zu metallischem Palladium zu reduzieren.

Der unter oder über 500° C abgebrannte Kontakt, welcher sämtliche Edelmetalle in metallischem Zustand enthielt, wurde bei 100° C mit einem feuchten Chlorstrom begast, wodurch alle Edelmetalle in die Chloride überführt wurden. Die weitere Behandlung geschah wie in Beispiel 6. Mit dem regenerierten Katalysator wurden wieder die ursprünglichen Leistungen von 110 g Vinylacetat/l Kontakt · h erzielt.

### Beispiel 8

1 kg eines Kieselsäureträgers in Kugelform von 4 mm Durchmesser wurde mit einer wässrigen Lösung, die 8 g Pd als PdCl<sub>2</sub> und 3 g Au als H[AuCl<sub>4</sub>] enthielt, getränkt und unter Rühren getrocknet, um eine gleichmässige Verteilung der Edelmetallsalze auf dem Träger zu erzielen. Die trockene Masse wurde in eine 4–5%ige Hydrazinhydratlösung bei 40° C langsam eingetragen. Nach beendeter Reduktion der Edelmetallverbindungen goss man die überstehende Flüssigkeit ab, wusch gründlich mit destilliertem Wasser nach und trug den noch feuchten Kontakt in eine etwa 10 %ige Natriumacetatlösung ein. Nach dem Abdekantieren von überschüssiger Natriumacetatlösung trocknete man den Kontakt im Vakuum bei 60° C. Dieser so hergestellte Katalysator enthielt etwa 0,8 Gewichts% Pd und 0,3 Gewichts% Au sowie etwa 1,8 Gewichts% Na in Form von CH<sub>3</sub>COONa.

350 ccm der Kontaktmasse wurden in ein Rohr aus 18/8 Chromnickelstahl von 25 mm Innendurchmesser, in dem sich ein Kernrohr aus dem gleichen Material von 14 mm Aussendurchmesser zur Aufnahme von Thermowiderständen für die Temperaturmessung befand, eingefüllt und durch Temperierung des Rohres auf 170° C gehalten. Durch das senkrecht stehende Rohr leitete man bei einem Druck von 6 ata ein Gasgemisch, bestehend aus 120 g Essigsäure, 90 ml Äthylen und 65 ml Luft. Aus dem das Reaktionsrohr verlassenden Gasgemisch wurden durch Kühlung bis auf –70° C die kondensierbaren Anteile herauskondensiert und durch Destillation analysiert. Die Raum-Zeit-Ausbeuten an diesem Kontakt betrugen anfänglich 83 g und stiegen innerhalb von 24 Stunden auf 110 g Vinyl-

acetat/l Kontakt · h an, um im Laufe von 17 Betriebstagen bis auf eine Leistung von 70 g Vinylacetat/l Kontakt · h abzufallen. Der durchschnittliche tägliche Leistungsabfall errechnete sich zu 2,35 g Vinylacetat/l Kontakt · h.

Nach 17 Tagen wurde der Katalysator zur Regenerierung aus dem Reaktor entnommen, mit Wasser gewaschen, wie in Beispiel 7 im Luftstrom abgebrannt und bei 100° C mit einem feuchten Chlorstrom begast, wie in Beispiel 6 mit Hydrazinhydratlösung reduziert und nach dem Auswaschen mit Wasser mit einer 11 %igen Kalium-Natriumacetatlösung (Molverhältnis CH<sub>3</sub>COOK:CH<sub>3</sub>COONa = 1:1) nachgetränkt. Der Katalysator enthielt jetzt etwa 0,8 % Pd; 0,3 c Au; 0,8 % Na als CH<sub>3</sub>COONa und 1,5 % K als CH<sub>3</sub>COOK. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 120 g Vinylacetat/l Kontakt · h, wobei innerhalb von 28 Betriebstagen keine erkennbare Verminderung der Raum-Zeit-Ausbeute eintrat.

### PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators für die Herstellung von Vinylacetat, welcher metallisches Palladium auf Kieselsäure als Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden Katalysator entweder mit einer nicht oxydierenden Säure und einem Oxydationsmittel umsetzt oder einem feuchten Chlorgasstrom aussetzt, dann die Katalysatormasse mit Hydrazin reduziert, mit Wasser wäscht, dann mit 1- bis 30%iger wässriger Alkaliformiat- oder Alkaliacetatlösung trinkt, abdekantiert und trocknet.

### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden Katalysator mit Wasser auswäscht und vor der weiteren Behandlung in einem sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 150–500° C abbrennt.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden Katalysator mit Wasser auswäscht und vor der weiteren Behandlung in einem sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 500–800° C abbrennt und das entstandene Palladiumoxyd mit wässriger Hydrazinhydratlösung zu metallischem Palladium reduziert.

3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Stickstoffstrom anfangs nur wenig Sauerstoff enthält und erst allmählich durch Luft ersetzt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden und gegebenenfalls abgebrannten Katalysator mit 1- bis 30%iger wässriger Salzsäure überschichtet, unter Rühren Wasserstoffperoxyd zugibt, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators nach gelb-braun umgeschlagen ist, zur Trockene eindampft und der reduzierenden Behandlung mit Hydrazin unterwirft.

5. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden und gegebenenfalls abgebrannten Katalysator einem wasserdampfhaltigen Chlorgasstrom bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur aussetzt, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators in gelb-braun umgeschlagen ist, die Masse durch Überleiten von Luft vom überschüssigen Chlor befreit und der reduzierenden Behandlung mit Hydrazin unterwirft.

6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteran-

spruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Chlorgasstrom mit Wasserdampf gesättigt ist.

7. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu regenerierenden und gegebenenfalls abgebrannten Katalysator mit Wasser auswäscht und anschliessend einem wasserdampfhaltigen Chlorgasstrom bei erhöhten Temperaturen bis 500° C, vorzugsweise bei 100° bis 200° C, aussetzt, bis die grau-schwarze Färbung des Katalysators in gelb-braun umgeschlagen ist.

8. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur reduzierenden Behandlung mit Hydrazin die Katalysatormasse in eine 35–50° C warme wässrige Lösung von Hydrazinhydrat einträgt und dann abdekantiert.

9. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur reduzierenden Behandlung mit Hydrazin die Katalysatormasse bei 100–200° C mit einem Hydrazin-Wasserdampf-Gemisch begast, mit heissem Wasser wäscht und dann mit Alkaliacetatlösung tränkt und trocknet.

10. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Hydrazin-Wasserdampf-Gemisch noch ein inertes Trägergas, vorzugsweise Stickstoff, beimischt.

11. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Tränkung mit Alkaliformiat- oder Alkaliacetatlösung etwa 1 Stunde dauert.

12. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die abschliessende Trocknung bei 50–70° C und bei vermindertem Druck durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Patentanspruch oder einem der Unteransprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator regeneriert, welcher metallisches Palladium und eines oder mehrere der Metalle Kupfer, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium oder Platin auf Kieselsäure als Träger enthält.

Knapsack Aktiengesellschaft  
Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

